

PROGRAMME

N° 521

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3° ET 4° EXAMENS

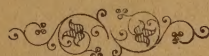
et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du février 1893

PAR

Marius MILLE

Né à Manosque (Basses-Alpes)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1893

PROFESSEURS

N..... Pharmacie.

GAY, agrégé *Organographie.*

C. ASTRE (A.) , chargé des fonctions.

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. ).

NOTA.—L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A la famille CHARBONNIER

A MES MAITRES

A MES AMIS

M. MILLE.

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

OXALATE DE PROTOXYDE DE FER $(C^2H^4Fe)^2 + 3H^2O$

L'acide oxalique donne avec le fer deux sels: l'oxalate ferreux et l'oxalate ferrique.

L'oxalate ferrique est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide oxalique, que l'on obtient en traitant un excès d'oxyde ferrique par l'acide oxalique.

La lumière le réduit à l'état d'oxalate ferreux.

L'oxalate ferreux a, seul, été employé en pharmacie.

On peut l'obtenir:

1° En dissolvant du fer dans l'acide oxalique; il se dégage de l'hydrogène et il se forme un dépôt d'oxalate ferreux.

2° Par double décomposition, en traitant un sel ferreux par l'acide oxalique ou par un oxalate neutre.

3° On prend :

Sulfate de fer pur et sec . . .	150 gr.
Carbonate de soude pur . . .	150 —
Eau sucrée	Q. S.

On dissout le sulfate de fer dans l'eau sucrée et on précipite par le carbonate de soude. On lave rapidement le précipité de carbonate ferreux sur une toile et on le traite par une solution saturée et froide d'acide oxalique.

Le sel obtenu est lavé à l'eau distillée et séché entre des doubles de papier filtre.

Propriétés. — Poudre cristalline jaune, douce au toucher, à saveur légèrement astringente.

L'oxalate ferreux donne avec la potasse caustique de l'oxyde ferreux.

Chauffé avec de l'acide sulfurique monohydraté, il donne du sulfate ferreux et un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'acide chlorhydrique bouillant déplace l'acide oxalique.

L'oxalate ferreux, chauffé au rouge naissant, donne de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et un résidu brun qui est, suivant la température, de l'oxyde ferreux, du fer réduit, du carbure de fer et le plus souvent un mélange de ces deux derniers corps.

Usages. — On lui attribue des propriétés laxatives qui sont d'ailleurs discutées; toutefois, il jouit des propriétés toniques et reconstituantes des sels de fer.

CRÈME DE TARTRE SOLUBLE

TARTRATE BORICO-POTASSIQUE. — TARTRE BORATÉ

Anciennement, on préparait ce sel en triturant, puis porphyrisant ensemble du bitartrate de potasse et du borate de soude ou de l'acide borique, ou encore en dissolvant les deux premiers sels dans l'eau et évaporant à siccité; on n'obtenait ainsi que des produits imparfaits.

Préparation. — 1^{er} procédé :

Acide borique.	100 gram.
Crème de tartre.	200 —
Eau	2.400 —

L'acide borique et la crème de tartre sont dissous dans l'eau bouillante; cette solution, évaporée à consistance sirupeuse, est précipitée par l'alcool.

La masse molle est broyée dans de l'alcool chaud. On décante, et le résidu redissous dans l'eau est de nouveau précipité par l'alcool; on recueille sur un filtre et on sèche.

2^{me} procédé : On peut encore préparer la crème de tartre soluble par le procédé de Calle :

Bicarbonate de potasse . .	100 gram.
Acide tartrique	100 —
Acide borique	50 —
Eau	600 —

Pharmacologie. — Le pyrophosphate de soude n'est employé que pour préparer les pyrophosphates doubles avec les pyrophosphates insolubles.

ACIDE SULFURIQUE PUR ($\text{SO}^4 \text{H}^2$)

L'acide sulfurique se prépare dans l'industrie en oxydant l'anhydride sulfureux par l'acide azotique en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

L'opération s'exécute dans des chambres de plomb.

L'anhydride sulfureux est produit par la combustion du soufre ou par le grillage des pyrites de fer.

Tel qu'il sort des chambres de plomb, l'acide sulfurique contient beaucoup d'eau. On le concentre dans des chaudières plates de plomb jusqu'à ce qu'il marque 60° au pèse-acides Baumé; plus concentré, il attaquerait les chaudières de plomb; aussi on finit d'évaporer dans des cornues de platine jusqu'à ce que sa densité soit 1,84, correspondant à 66° Baumé.

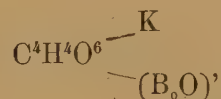
Purification. — L'acide sulfurique ainsi préparé contient du sulfate de plomb, de l'anhydride sulfureux, des composés nitreux et enfin des composés arsenicaux provenant des pyrites de fer, si l'on n'a pas produit SO^2 par la combustion du soufre.

Pour le purifier, on le chauffe avec quelques centimètres cubes d'acide azotique qui oxyde les produits arsenicaux; puis on ajoute quelques grammes de sulfate d'ammoniaque pour transformer les produits nitreux en azote et eau. On distille en rejetant les premières parties. L'acide arsénique

On fait dissoudre, à chaud, le bicarbonate de potasse ; on ajoute peu à peu à cette dissolution 75 gram. d'acide tartrique, et quand celui-ci est dissous, on ajoute l'acide borique, puis le restant de l'acide tartrique. On évapore jusqu'à consistance de masse épaisse, en agitant continuellement et ménageant le feu vers la fin de l'opération. Le produit est divisé sur des assiettes et desséché à l'étuve.

Propriétés. — La crème de tartre soluble est un corps blanc, amorphe, soluble dans deux parties d'eau froide, à saveur très acide. Obtenue par évaporation de sa solution aqueuse, elle se présente sous forme de fragments transparents.

Au point de vue chimique, ce corps est regardé comme un émétique ; sa formule peut donc s'écrire :



Il rougit le tournesol. Il éprouvé parfois une modification moléculaire qui le rend peu soluble ; on lui rend sa solubilité en le dissolvant et évaporant sa solution.

Purgatif doux que son acidité rend désagréable.

Essai. — On peut frauder la crème de tartre soluble avec du sable, des sulfates et des chlorures.

Le sable reste comme résidu lorsqu'on dissout le sel dans l'eau.

Les sulfates et les chlorures sont décelés respectivement par le chlorure de baryum et le nitrate d'argent.

PYROPHOSPHATE DE SOUDE. $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{Na}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$

Préparation. — Phosphate de soude 500 gr.

Introduire le phosphate de soude dans un creuset en grès, le chauffer modérément pour chasser l'eau de cristallisation, puis porter au rouge sombre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur et qu'on obtienne la fusion ignée. A ce moment, un peu de ce sel dissous dans l'eau donne un précipité blanc avec les sels d'argent. On laisse refroidir, on dissout dans l'eau bouillante et on évapore à cristallisation.



Propriétés. — Soluble dans 7 fois son poids d'eau à 20°, ne s'effleurit pas à l'air. Chauffé au rouge blanc, il fond et prend l'éclat vitreux; soumis à l'action de l'eau à 280° dans un tube fermé, il s'hydrate et donne du phosphate de sodium :



Les pyrophosphates tétramétalliques alcalins étant seuls solubles, le pyrophosphate de soude permet de préparer les autres pyrophosphates par double décomposition.

Le pyrophosphate de soude dissout le pyrophosphate de fer.

Caractères. — Le pyrophosphate de soude précipite en blanc les sels d'argent.

et le sulfate de plomb restent comme résidus et les produits volatils sont rejetés avec les premières parties sacrifiées.

On peut encore chauffer l'acide sulfurique avec du cuivre qui réduit l'acide azotique, puis distiller en présence d'un peu de bichromate de potasse qui oxyde l'acide arsénieux.

La distillation de l'acide sulfurique étant dangereuse à cause de sa densité élevée, on place la cornue dans une boîte en tôle et on verse autour du sable de façon qu'elle ne touche le métal par aucun point. On dispose le tout sur la grille d'un fourneau et on entoure de charbons incandescents. De cette façon, l'ébullition a lieu par la partie supérieure et sans soubresauts.

Essai. — Pour être pur, l'acide sulfurique doit :

1° Etendu, ne pas donner de précipité avec l'hydrogène sulfuré (plomb, étain, arsenic).

2° Ne pas colorer en brun le sulfate ferreux (produits nitreux).

3° Ne pas colorer en rouge sang un cristal de narcotine (produits nitreux).

4° Ne pas décolorer l'indigo ni bleuir la diphénylamine (produits nitreux).

5° Ne pas précipiter en blanc le nitrate d'argent (HCl).

6° Ne pas donner, en présence du zinc, de l'hydrogène sulfuré qui noircirait le papier d'acétate de plomb (anhydride sulfureux).

7° Ne pas être coloré en brun (matières organiques carbonisées).

Propriétés. — L'acide sulfurique pur est un liquide oléagineux et incolore dont la densité est de 1,84. Il se solidifie à -34° et bout à 325° .

Il n'émet pas de vapeurs sensibles à la température ordinaire.

Caractères. — L'acide sulfurique précipite en blanc le chlorure de baryum. Ce précipité est insoluble dans beaucoup d'eau et dans l'acide azotique.

Le précipité de sulfate de baryum, calciné avec un mélange de charbon et de carbonate de soude, est réduit à l'état de sulfure qui, en présence de l'acide chlorhydrique donne de l'hydrogène sulfuré.

Les sels de plomb donnent un précipité blanc de sulfate de plomb, presque insoluble dans l'eau et soluble dans la potasse et le tartrate d'ammoniaque.

Les sels de chaux donnent un précipité blanc cristallin très soluble dans HCl; si la liqueur est étendue, il ne se produit rien.

Pharmacologie. — L'acide sulfurique concentré désorganise instantanément les tissus, à cause de son affinité pour l'eau. Mais par suite de sa fluidité, on a dû le mélanger à des corps tels que le safran (Velpeau), le charbon (Ricord), pour l'employer comme caustique.

A l'intérieur, on l'emploie très étendu comme astringent : limonade sulfurique (2 p. 1000) Il entre dans la composition de l'eau de Rabel et du gargarisme détersif.

On doit le conserver dans des flacons bouchés à l'émeri et bien fermés, car le liège et les poussières de l'air le colorent en brun.

Acide disulfurique. — Il existe un acide sulfurique résultant de la condensation de deux molécules d'acide ordinaire avec élimination d'une molécule d'eau.



Ce corps, qui s'appelle acide sulfurique de Nordhausen, s'obtient par la calcination du sulfate de fer desséché. C'est un liquide oléagineux répandant à l'air des vapeurs blanches. Chauffé, il se dédouble en acide sulfurique et en anhydride sulfurique.



Il est employé dans l'industrie pour *préparer l'acide sulfonigotique*.

SULFATE DE ZINC ET DE POTASSE ($\text{SO}^4\text{Zn}, \text{SO}^4\text{K} + 6\text{H}^2\text{O}$)

Les sulfates de zinc, de magnésium, de nickel, de cobalt, de cuivre, de fer et de manganèse s'unissent aux sulfates alcalins et forment des sels doubles contenant $6\text{H}^2\text{O}$. Ces corps forment une classe de composés réunis sous l'appellation générale de sulfates doubles de la série magnésienne. Ces sels cristallisent avec la plus grande régularité et sont isomorphes.

Préparation. — Pour préparer le sulfate de potasse et de zinc, on prend :

Sulfate de zinc cristallisé	287,2
Sulfate de potasse	174,26

On dissout ces deux corps dans l'eau, on mélange, on porte à l'ébullition et on évapore jusqu'à cristallisation.

Propriétés. — Le sulfate de zinc et de potasse donne des cristaux clinorhombiques solubles dans 5 parties d'eau. Sa densité est de 2,50. Ce sel perd 5 molécules d'eau à 25° et le restant à 121° .

ACIDE ACÉTIQUE PUR (C^2H^3O, OH)

L'acide acétique est le résultat de l'oxydation de l'alcool éthylique

Cette oxydation peut se produire sous l'influence d'agents chimiques ou d'un ferment spécial, le micoderma aceti (mère du vinaigre).

Il peut encore s'obtenir en oxydant l'acétylène par l'acide chromique.



Plusieurs substances organiques (bois, gomme, etc.) fournissent de l'acide acétique, quand on les soumet à la distillation sèche.

Préparation de l'acide acétique.— On retire l'acide acétique des produits de la distillation sèche du bois. Ces produits sont soumis à une nouvelle distillation; l'alcool méthylique passe le premier, les composés qui viennent ensuite contiennent de fortes proportions d'acide acétique; on les sature par du carbonate de soude. On fait cristalliser l'acétate de soude que l'on frite ensuite, c'est-à-dire que l'on chauffe vers 300° pour carboniser les matières bitumineuses qui les souillent. On le dissout dans l'eau et on le fait cristalliser à plusieurs reprises. On prend :

Acétate de soude	625 gr.
Acide sulfurique à 1,84. . .	250 —

On chauffe l'acétate au bain de sable dans une capsule en porcelaine pour lui enlever l'eau qu'il renferme. On pulvérise la masse refroidie et on l'introduit dans une cornue tubulée de deux litres, à laquelle on adapte une allonge et un récipient.

On verse l'acide sulfurique dans la cornue et on bouche immédiatement. Le mélange s'échauffe et l'acide acétique distille aussitôt; lorsque le dégagement se ralentit, on chauffe peu à peu jusqu'à ce que l'on obtienne 180 gr. de produit. On rectifie sur l'acétate cristallisé pour retenir l'acide sulfurique.

On peut remplacer l'acétate de soude par l'acétate de plomb, mais ce procédé donne en même temps de l'anhydride sulfureux; on rectifie en faisant macérer pendant 24 heures sur du bioxyde de manganèse finement pulvérisé et en distillant ensuite.



Il existe un acide acétique appelé vinaigre radical que l'on obtient en distillant l'acétate de cuivre. Ce produit contient de l'acétone, de l'anhydride carbonique, des produits pyrogénés et de l'acétate de cuivre entraîné mécaniquement.

On le purifie par distillation fractionnée.

Purification de l'acide acétique du commerce. — L'acide acétique du commerce ne contient guère que 50 p. 100 d'acide pur et de l'acide sulfurique.

— Pour le purifier, on le distille sur de l'acétate de potasse. Les faits suivants justifient ce mode opératoire :

1° L'acide acétique forme avec l'acétate de potasse un biacétate qu'on peut dessécher à 180° sans lui faire perdre sa deuxième molécule d'acide.

2° A 200°, le biacétate se dédouble en acide acétique et en acétate neutre.

Mode opératoire. — On emploie l'appareil distillatoire qui a servi à la préparation de l'acide acétique.

On introduit dans la cornue :

100	parties d'acétate de potasse
150	— d'acide acétique

On distille. Les premières parties, qui contiennent surtout de l'eau, sont rejetées ; on recueille le liquide qui distille vers 200°.

Propriétés. — L'acide acétique est un liquide incolore, d'une odeur piquante. Il est corrosif. Il cristallise en grandes lames à la température de 17° et bout à 119. Sa vapeur est inflammable. L'acide acétique se mêle à l'eau avec contraction ; le maximum de contraction a lieu pour un mélange correspondant à la formule $C^2H^3O^3H^2O$.

L'acide acétique est monobasique ; cependant, quelques acétates peuvent s'unir à l'acide acétique qui joue dans ce cas, le même rôle que l'eau de cristallisation. Ces sels sont alors appelés biacétates.

Caractères. — 1° Lorsqu'on calcine un peu d'acétate de soude avec l'anhydride arsénieux, il se dégage des vapeurs blanches, douées, d'une odeur alliacée due à de l'oxyde de cacodyle $(CH^3)^3As-O-As(CH^3)^3$.

2° Chauffé en présence d'un peu d'alcool et de quelques gouttes d'acide sulfurique, il se dégage une odeur agréable d'éther acétique.

3° Les acétates sont colorés en rouge par addition d'un

peu de perchlorure de fer par suite de la formation d'acétate ferrique. Ce sel est complètement décomposé par l'eau bouillante.

Il se précipite de l'hydrate ferrique.

Essai. — L'acide acétique pur ne doit pas :

1° Précipiter le nitrate d'argent et le chlorure de baryum (chlorures, sulfates).

2° Décolorer l'indigo à chaud (acide azotique).

3° Noircir le papier d'acétate de plomb si on y ajoute un peu de zinc et d'acide sulfurique (anhydride sulfureux).

4° Laisser de résidu charbonneux par l'évaporation à sec (produits empyreumatiques).

Usages. — Employé comme caustique et comme astringent à l'état dilué. Il entre dans la composition des oxymels, du vinaigre anglais et du vinaigre des 4 voleurs.

ONGUENT ÆGYPTIAC

MIEL SCHAROTIQUE

Préparation :

Sous-acétate de cuivre pulvérisé . . .	100 gr.
Vinaigre	140 —
Miel blanc	280 —

On chauffe le tout dans une bassine de grande capacité, en remuant continuellement, jusqu'à ce que le mélange ait acquis une couleur rouge et une consistance de miel.

Cette préparation se sépare en deux couches au bout de peu de temps ; on agite pour les mélanger au moment de l'emploi (codex).

L'acétate bibasique de cuivre à 60° se dédouble en acétate neutre et acétate tribasique.

D'un autre côté, la glucose contenue dans le miel réagit sur l'acétate cuivrique et le réduit en donnant de l'oxyde cuivreux rouge. Il se peut aussi que l'acide acétique et l'oxyde de cuivre réagissent sur le miel et l'altèrent encore.

Donc, l'onguent ægyptiac est un mélange de miel altéré, d'acide acétique, d'acétate neutre de cuivre et d'oxyde cuivreux.

Le nom d'onguent lui est improprement appliqué, puisqu'il ne contient ni corps gras, ni résine. Le nom de miel scharotique lui convient mieux.

Pharmacologie. — L'acétate de cuivre bibasique est toxique et scharotique. Il est à peu près le seul acétate de cuivre employé. L'onguent ægyptiac participe de ses propriétés ; il n'est plus employé que dans la médecine vétérinaire.

EXTRAIT DE FIEL DE BŒUF

Préparation. — Pour préparer l'extrait de fiel de bœuf, on prend des vésicules biliaires de bœuf, on les perce et on recueille le liquide qui s'en échappe sur une étoffe de laine; le produit filtré est évaporé au bain-marie en consistance d'extrait ferme (codex).

Pour que l'altération de la bile soit moins profonde, Bérzélius recommande de dissoudre la bile dans l'alcool et d'évaporer la solution filtrée.

La bile de bœuf est un liquide filant, soluble dans l'eau et à réaction alcaline. Sa densité moyenne est de 1,02; sa saveur est amère, sa couleur est verte, brune ou jaune et son odeur légèrement musquée.

Elle contient de 12 à 13 o/o de matières solides, au nombre desquelles se trouvent : taurocholate de soude, glycocholate de soude; 4 pigments : la bilirubine, la biliverdine, la bilifuscine et la biliprasine; un alcool, la cholestérine; un alcaloïde, la choline; des substances grasses : lécithine, oléine, stéarine, margarine et des sels minéraux.

L'acide taurocholique est facilement décomposé par la chaleur.

La *bilirubine* est une poudre cristalline d'un rouge orangé. L'acide azotique fumant donne à sa solution alcaline une coloration verte qui passe au bleu, au violet, au rouge rubis et enfin au jaune sale.

La *biliverdine* est soluble dans l'alcool, qu'elle colore en vert.

La *bilifuscine* est d'un brun foncé presque noir. Elle est insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme.

La *biliprasine* colore l'alcool en vert et devient brune au contact de l'ammoniaque.

La *cholestérine* est un alcool monoatomique qui forme la presque totalité des calculs biliaires; elle cristallise en lames nacrées.

Chauffée avec un peu d'acide azotique et desséchée, elle donne avec l'ammoniaque une couleur rouge.

Desséchée en présence de HCl et d'un peu de perchlorure de fer dilué, elle donne une belle teinte violette.

La *choline* est analogue à la *nevrine*.

Pharmacologie. — La bile de bœuf est analogue aux savons. Employée autrefois comme agent digestif en cas d'insuffisance de sécrétions hépatiques. Aujourd'hui, elle est presque inusitée.

FIN

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 26 janvier 1893.
le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Oxalate de fer.

Crème de tartre soluble.

Pyrophosphate de soude.

Acide sulfurique pur.

Sulfate double de potasse et de zinc.

Acide acétique pur.

Onguent ægyptiac.

Extrait de fiel de bœuf.
